

A3

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-162598

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>C 25 D 5/26  
C 23 C 22/24  
C 25 D 3/22

識別記号

F

庁内整理番号

7325-4K  
8928-4K  
6686-4K

⑬ 公開 平成3年(1991)7月12日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑥ 発明の名称 光沢黒色鋼材の製造方法

⑦ 特 願 平1-302561

⑧ 出 願 平1(1989)11月21日

⑨ 発 明 者 福 井 国 博 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内

⑩ 発 明 者 津 田 哲 明 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内

⑪ 出 願 人 住友金属工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

⑫ 代 理 人 弁理士 広瀬 章一 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

光沢黒色鋼材の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) Zn系合金めっき浴にタングステン酸を添加した浴で鋼材を5~500A/dm<sup>2</sup>の電流密度、電解量50クーロン/dm<sup>2</sup>以上でめっきすることによる光沢黒色鋼材の製造方法。

(2) 表面上に無水クロム酸を主成分とするクロモート処理をCr換算で3~200 mg/m<sup>2</sup>の付着量だけ施すことをさらに行う請求項1記載の光沢黒色鋼材の製造方法。

(3) 最上表面に保護皮膜として水溶性樹脂またはケイ酸ゾルを乾燥重量で0.3~3 g/m<sup>2</sup>塗布することさらに行う請求項2記載の光沢黒色鋼材の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、光沢のある黒色めっき鋼材を高速で連続的に製造する方法に関する。

(従来の技術)

家電、複写機、情報通信機、自動車内装、内装用建材等に広く使用されている黒色鋼板などの光沢黒色鋼材(以下、単に「黒色鋼板」という)は、メーカーで鋼板を加工し塗装や電気めっきとクロモート処理を施すなどの方法で製品化している。近年、工程省略、コスト低減の目的から鉄鋼メーカーでは亜鉛系合金めっき材を後処理電解法などで黒色めっき鋼板を製造するようになった。

従来の黒色化処理法としては、(i) 黒色塗装法、(ii) 黒色クロモート法、(iii) 化学処理法(特開昭50-55546号公報、特開昭52-76237号公報、特開昭52-76238号公報、特開昭60-121275号公報、特開昭60-181277号公報)、(iv) 加熱処理法(特開昭55-91993号公報、特開昭56-293号公報)、(v) 陽極電解処理法(特開昭58-151490号公報、特開昭58-151491号公報)、(vi) 陰極電解処理法(特開昭60-190588号公報)がある。

(発明が解決しようとする課題)

しかるに (i) 黒色塗装法は塗装設備が必要であり、高価な設備投資が必要となつて、製造コストが高くなる。

(ii) 黒色クロメート法は反応時間が長く、電気めっきラインでの連続処理が不可能である。また薬剤も煩瑣を使用するために高価である。

(iii) 化学処理法の (a)~(c) では銅イオンを使用する置換めっきの一種であり、処理液の温度、濃度が反応速度に影響し、かつ処理液中に Zn 等が溶解するために高速ライン生産で均一な黒色処理をすることができない。また、黒化層も十分な皮膜強度が得られない。(d)、(e) は硝酸水溶液中で酸化反応させるもので、基本的には、(a)~(c) と同じであり、処理液中に、Zn、Ni 等が溶解し、短時間で処理液が劣化する。また、形成された黒化層も黒色度が低く、奇味を帯びた色調しか得られない。

(iv) 加熱処理法は設備が高価になり、かつ均一な加熱コントロールが難しく、着色コントロールが困難である。

(v) 陰極電解処理法は、特開昭58-151491号公

報、同58-151490号公報において黒色化を電気量でコントロールできる点が良いとしている。しかし、電解液中にめっき金属が溶解し、液劣化を生じること、および、めっきした金属を再び溶解することになり、経済的にも不利である。

(vi) 陰極電解処理法は、(v) の欠点であるめっき層の溶解を除いた点で優れた処理法であるが、黒化層が比較的厚くならないと黒色度が得られず、黒化層が厚くなると強度、密着性が悪くなるという欠点がある。

このように、以上述べてきた従来技術では、高速で黒色化できる陽極電解法は電解液中に Ni、Zn イオンが蓄積し、電解液を交換する必要があるため高コストとなり、一方、その欠点を除いた陰極電解法は皮膜を厚くする必要があり、厚くなると密着性が弱くなるという欠点がある。

かくして、本発明は、上記した従来法における各欠点を解決し、優れた黒色皮膜を有する鋼材の製造方法を提供することを目的としている。

(課題を解決するための手段)

上記目的を達成するため、本発明者らはこれらの問題点を検討した結果、電解法で液の汚れがない陰極法によりめっきすることに着目し、その欠点を克服すべく種々検討を重ね、亜鉛合金めっき浴にタングステン酸を添加した浴で電解することにより密着性に優れた光沢の有る黒色鋼材を得ることができることを知見し、本発明を完成するに至った。

ここに、本発明は、Zn 系合金めっき浴にタングステン酸を添加した浴で鋼材を  $5 \sim 500 \text{ A/dm}^2$  の電流密度、電解量  $50 \text{ クーロン/dm}^2$  以上でめっきすることよる光沢黒色鋼材の製造方法である。

このように、本発明方法によれば、鋼材に直接黒色処理(めっき)ができるため薄くても黒色度に優れ、密着性も良く、陰極黒色化した材料のように加工キズなどで下地が露出するなどの欠点はない。

しかも、電解液の汚染しない陰極電解法で母材を溶解させず黒色皮膜を直接得る方法では、黒色皮膜を得るに必要な電気量は最小  $50 \text{ クーロン/dm}^2$

で可能なため秒単位の高速処理が可能で安定した光沢のある黒色皮膜を得ることができる。

さらに、鋼材を連続的に黒色化する方法として可能性のある方法には亜鉛系合金めっき材を陽極処理で溶解と酸化の反応で黒色化する方法と直接亜鉛系合金めっき浴に添加剤を使用して黒色めっきする方法があるが、本発明方法は後者の方法であり、タングステン酸を含む電解浴中で陰極電解することにより亜鉛系合金+タングステン酸化物の析出により光沢のある黒色皮膜を高速かつ連続的に得ることができる。

本発明方法による処理の対象材料としては、普通鋼材(板、棒、パイプなど)、ステンレス鋼材などで通常のめっき可能な材料であればいずれであっても適用可能である。連続処理を行うには鋼板を処理対象とするのがよい。

(作用)

次に、本発明の構成について説明する。

本発明で用いる亜鉛系合金めっき浴とは、亜鉛を主成分に他成分としてニッケル、鉄、コバルト

を含有するめっき浴を指す。

亜鉛系合金めっき浴に添加するタングステン酸は、酸性めっき浴に溶解するものであればどのようなものでも良いが、タングステン酸ソーダ、タングステン酸アンモニウムが溶けやすい。めっき浴への添加量は特に制限ないが、好ましくは0.5～100 g/l である。

電流密度は5～500A/dm<sup>2</sup>の範囲で実施可能であるが、5 A/dm<sup>2</sup>未満であれば黒色化せず、100 A/dm<sup>2</sup>超では析出物が粉状となり密着性の悪い皮膜となる。好ましくは10～100 A/dm<sup>2</sup>である。

電気量は50クーロン/dm<sup>2</sup>以上であれば安定した黒色皮膜となるが、50クーロン/dm<sup>2</sup>未満であれば素地面が完全にカバーされないため、黒色度の指標であるし値（明度）は高くなる。電気量の上限はいくらでもよいが、多くなると電解時間が長くなり非生産的でありまた皮膜が厚くなるため、密着性が悪くなるなどの問題がある。実用上は好ましくは電気量は100～800クーロン/dm<sup>2</sup>である。

後処理としてのクロメート処理は、黒色皮膜の

耐食性を向上させるために行う。クロメートの種類は特に限定せず、例えば慣用の反応型クロメート、塗布型クロメートのいずれでもよい。付着量はCr換算で3～200mg/m<sup>2</sup>であり、3 mg/m<sup>2</sup>未満では耐食性効果が少なく、また200mg/m<sup>2</sup>超では塗装密着性に問題を生じる。

クロメート処理後の保護皮膜の塗装は耐食および耐摩耗、耐指紋性能を向上させる目的で施す処理で樹脂の種類は特に限定しないが、オンラインでの実施する点からは水溶性のアクリル、エポキシ等の樹脂の使用が好ましい。水溶性樹脂以外にケイ酸ゾル塗付でも同様の効果が見られる。

付着量は乾燥皮膜重量で0.3～3 g/m<sup>2</sup>が好ましく、0.3 g/m<sup>2</sup>未満では耐食、耐摩耗、耐指紋性能が十分でなく、3 g/m<sup>2</sup>超では加工時に皮膜剝離などの問題を生じる。

#### (実施例)

本発明を実施例によって具体的に説明する。

第1表に示しためっき浴組成、めっき条件により実施をし、クロメート皮膜の種類、付着量、保

護皮膜も併せて記載した。同様に比較例も第1表に示した。

めっき浴に加える各合金成分は硫酸塩として加え、他の組成は硫酸アンモン 80 g/l である。浴のpHは2.0、温度は50℃で実施した。

得られためっき材について、黒色度、耐食性(SI)および皮膜密着性を試験し、結果を第2表にまとめて示す。表中、エリクセンとあるのは、JIS Z 2247記載の試験機でめっき板を張り出しためっき皮膜ハクリ試験法である。

第 1 表

	Run No.	めっき浴組成			めっき条件		クロメート皮膜		保護皮膜	
		Zn <sup>2+</sup> (g/l)	合金イオン (g/l)	タングステン酸 (g/l)	電流密度 (A/dm <sup>2</sup> )	電気量 (C/dm <sup>2</sup> )	種類	付着量 (mg/m <sup>2</sup> )	皮膜組成	塗布量 (g/m <sup>2</sup> )
実 施 例	1	25	Ni <sup>2+</sup> (70)	ソーダ塩 (10)	80	800	—	—	—	—
	2	"	" (")	" (")	10	400	—	—	—	—
	3	"	" (")	" (")	40	200	反応型	12.5	アクリル	2
	4	"	" (")	" (")	40	200	"	"	—	—
	5	"	" (")	" (")	20	200	"	"	エポキシ	1
	6	"	" (")	" (")	80	50	"	"	"	1
	7	"	" (")	" (")	80	800	"	"	"	1
	8	"	" (")	" (")	20	400	塗布型	60	"	1
	9	"	" (")	" (")	40	400	"	"	"	1
	10	"	" (")	" (5)	80	400	反応型	20	アクリル	3
	11	"	" (")	" (5)	100	200	"	"	"	3
	12	5	Fe <sup>2+</sup> (60)	アモニウム塩 (20)	20	200	"	10	"	0.3
	13	"	" (")	" (")	20	800	"	"	"	0.3
	14	"	" (")	" (")	40	100	"	"	"	1
	15	"	" (")	ソーダ塩 (10)	40	200	塗布型	200	エポキシ	3
	16	30	Co <sup>2+</sup> (80)	" (")	80	800	"	"	"	2
	17	"	" (")	アモニウム塩 (")	80	200	反応型	50	"	2
	18	"	" (")	" (")	10	200	"	3	"	0.5
	19	25	Ni <sup>2+</sup> (70)	ソーダ塩 (10)	40	200	"	12.5	アクリル	3

(次頁につづく)

(第1表つづき)

	Run No.	めっき浴組成			めっき条件		クロメート皮膜		保護皮膜	
		Zn <sup>2+</sup> (g/l)	合金イオン (g/l)	タングステン酸 (g/l)	電流密度 (A/dm <sup>2</sup> )	電気量 (C/dm <sup>2</sup> )	種類	付着量 (mg/m <sup>2</sup> )	皮膜組成	塗布量 (g/m <sup>2</sup> )
比 較 例	1	25	Ni <sup>2+</sup> (70)	ソーダ塩 (5)	5	200	—	—	—	—
	2	"	" (")	" (")	40	40	—	—	—	—
	3	"	" (")	" (")	40	40	反応型	20	アクリル	2
	4	"	" (")	" (10)	120	1000	"	"	"	"
	5	5	Fe <sup>2+</sup> (60)	" (5)	60	30	—	—	—	—
	6	30	Co <sup>2+</sup> (80)	—	80	800	塗布型	100	エポキシ	1

第2表

	Run No.	黒色度 (L値)	耐食性 (SST)		密着性	
			平 板 (Hr)	エタケン (Hr)	平 板	エタケン 5mm 張り出し
実 施 例	1	12	8	4	◎	○
	2	19	8	4	◎	○
	3	14	>240	>240	◎	○
	4	15	>240	>240	◎	○
	5	15	>240	>240	◎	○
	6	17	>240	>240	◎	○
	7	12	>240	>240	◎	○
	8	10	>240	>240	◎	○
	9	12	>240	>240	◎	○
	10	11	>240	>240	◎	○
	11	12	>240	>240	○	△
	12	9	>240	>240	◎	○
	13	13	>240	>240	◎	○
	14	18	>240	>240	◎	○
	15	15	>240	>240	◎	○
	16	14	>240	>240	◎	○
	17	17	>240	>240	◎	○
	18	20	>240	>240	◎	○
	19	16	>240	>240	○	△

(次頁につづく)

(第2表つづき)

	Run No.	黒色度 (L値)	耐食性 (SST)		密着性	
			平 板 (Hr)	エタケン (Hr)	平板	エタケン 5mm 張り出し
比較例	1	34	8	4	△	×
	2	21	8	4	△	×
	3	22	>240	>240	△	×
	4	29	>240	>240	△	×
	5	35	8	4	×	×
	6	42	>240	>240	◎	◎

(注) 黒色度(L値) はスガ製カラーコンピューター (SH-3)を使用した。  
SST 試験はJIS に準じて行った。  
密着性評価はめっき後の皮膜 (後処理ナシ) にセロテープで剥離テストを行った。

## (発明の効果)

本発明は以上説明したとおり構成されているので、すぐれた黒色度耐食性および塗料密着性を有する皮膜を簡単に形成することが可能となり、産業上益するところ極めて大である。

出願人 住友金属工業株式会社

代理人 弁理士 広 瀬 章 一 (外1名)